

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-196029

⑬ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)8月2日

C 01 G 23/053

8216-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 多孔質性酸化チタン微粒子及びその製造法

⑯ 特 願 平1-15543

⑰ 出 願 平1(1989)1月25日

⑱ 発 明 者	齋 木	睦 彦	兵庫県姫路市延末81番地	山陽色素株式会社内
⑱ 発 明 者	松 本	公 人	兵庫県姫路市延末81番地	山陽色素株式会社内
⑱ 発 明 者	伊 藤	義 雄	兵庫県姫路市延末81番地	山陽色素株式会社内
⑱ 発 明 者	高 原	耕 一	兵庫県姫路市延末81番地	山陽色素株式会社内
⑰ 出 願 人	山陽色素株式会社 兵庫県姫路市延末81番地			
⑲ 代 理 人	弁理士 滝川 敏雄			

明 細 書

1. 発明の名称

多孔質性酸化チタン微粒子及びその製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 酸化チタンよりなるほぼ球状の微粒子において、その粒子の大きさが0.1～0.5 μm の範囲内で、その粒子個々に無数の細孔を有し、かつ、粒子の比表面積が100 m^2/g 以上である多孔質性酸化チタン微粒子。
- (2) 第1項記載の多孔質性酸化チタン微粒子の製造法であつて、二塩基性又は、三塩基性又は、これ等の酸のオキソ酸の一種又は、二種以上を溶解した50℃以上の水溶液系に、四塩化チタンの水溶液を注加して、四塩化チタンを加水分解し、生成する水和酸化チタン～有機酸の反応混合物の粒子を200～400℃の温度域にて仮焼し、粒子内部に含まれていた有機酸及び水分の蒸発、分解ガスの逃散路としての細孔を生成せしめることを特徴とする多孔質性酸化チタン微粒子の製造法。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は多孔質性酸化チタン微粒子及びその製造法に関する。

「従来の技術及び発明が解決しようとする課題」

多孔質性微粒子の、その細孔内にAg、Cu、Zn等の金属超微粒子を担持させる方法において、多孔質性ゼオライト微粒子をイオン交換法にて、その細孔内に殺菌性、抗菌性金属のAg、Cu、Znの超微粒子を担持したものを繊維中に含有せしめ、大腸菌、ブドウ球菌、各種カビ、水虫等の殺菌、抗菌に対応させた繊維製品が販売されている(日本経済新聞61.3.8)。

上記多孔質性ゼオライト微粒子の結晶構造は、酸に弱く、ゼオライト骨格構造を形成しているSiとAlの原子比が、圧力1.0の合成ゼオライトであるA型及びX型ではpH5.0以下の水溶液にひたすと、結晶構造の破壊が起り、SiとAlの原子比が2.4程度のY型でもpH2.5以下では同じく破壊が起る(表面Vol. No. 10、

705、1988)。このため酸性域でのAg、Cu、Zn等のイオン交換条件及びこれ等金属の担持効果の再現性を得ることは困難である。

酸化チタン粒子の殺菌～抗菌性素材として、又は、消臭～脱臭素材としての使用において、酸化チタン粒子を充填したガラス製セル中に、大腸菌等を含む水を通して光を当てると、酸化チタンの光半導体作用で、菌が死滅する（光に当たると電流が流れて、菌がショック死する）ことが知られており、これが医療、食品関係に役立つものと期待されている（化学工業日報62.12.2）。又Znを含む酸化チタン粒子は、酸性ガス例えば硫化水素及びアルカリ性ガス例えばアンモニアを吸着脱臭するので、消臭～脱臭素材として広く使用されている（化学工業日報62.4.22）。

然しながら、より効果的な殺菌～抗菌又は消臭～脱臭性酸化チタンとするには、酸化チタン粒子の単位 μ 当りの殺菌面積、脱臭面積を大きくすることが必要である。

本発明者等は、上記ゼオライトに代るもので酸

細孔を生成せしめることを特徴とする多孔質性酸化チタン微粒子の製造法である。

酸化チタンの微粒子の製造法に関しては、これまでに多くの文献、特許に開示されており、これ等の製造法は、

気相法による四塩化チタンの分解法で直接に酸化チタン微粒子を得る方法。

液相法による硫酸チタン又は四塩化チタンの加水分解法で、先ず水和チタン粒子を析出せしめ、これを戸過、水洗、乾燥、粉碎して、200～1000℃域の温度で仮焼して酸化チタン微粒子を得る方法。

等に代表されるも、これ等の製造方法で得られる粒子の大きさ、及び比表面積は超微粒子酸化チタンと云われているものでも、大きさにして0.05～0.5 μ mで、比表面積は350℃仮焼のもので7.0 m^2/g （特開昭60-186418号）であるが、本発明の製造法による多孔質性酸化チタン微粒子の大きさは、0.1～0.5 μ m範囲においてその比表面積は100～250 m^2/g であり、この

性域で安定で、しかもAg、Cu、Zn等の金属超微粒子が容易に担持する多孔質性微粒子を得べく、又担持体素材が殺菌性、脱臭性があり、かつ、単位 μ 当りの比表面積の大きな微粒子を得べく、酸性域において本質的に安定である酸化チタンを、多孔質性の微粒子とすべく鋭意研究を重ねた結果、遂にこれに成功したのである。

「課題を解決するための手段及び作用」

本発明は、酸化チタンよりなるほぼ球状の微粒子において、その粒子の大きさが0.1～0.5 μ m範囲内で、その粒子個々に無数の細孔を有し、かつ、粒子の比表面積が100 m^2/g 以上である多孔質性酸化チタン微粒子及びその製造法として、二塩基性又は、三塩基性又は、これ等の酸のオキシ酸の一種又は、二種以上を溶解した50℃以上の水溶液系に、四塩化チタンの水溶液を注加して、四塩化チタンを加水分解し、生成する水和酸化チタン～有機酸の反応混合物の粒子を200～400℃の温度域にて仮焼し、粒子内部に含まれていた有機酸及び水分の蒸発、分解ガスの逸散路としての

驚異的比表面積値は粒子の多孔質性によるものである。以下に、この多孔質性酸化チタン粒子の具体的製造方法を説明する。

本発明製造法の基本は、二塩基性酸又は三塩基性酸又はこれ等酸のオキシ酸、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、グルコン酸等の一種又は二種以上の所定濃度溶液（好ましくは有機酸の合計0.5～5.0モルを純水5～9 l に溶かしたもの）を50～100℃内の一定温度に加熱し、これを攪拌しつつ四塩化チタンの所定濃度溶液（好ましくは四塩化チタン0.25～2.5モルを純水1.0～5.0 l に溶かしたもの）を一定速度（好ましくは5時間以内）にて注加して、四塩化チタンを加水分解し、水和酸化チタン～有機酸の反応混合物の粒子として析出せしめ、これを戸過、水洗（好ましくはpH5.0に（好ましくは60～100℃）なるまで）、乾燥後、必要に応じてコーヒーマルにて粉碎して、後、200～400℃の一定温度域の空気酸化雰囲気下にて一定時間仮焼することと、粒子内部に含まれていた有機酸及び水分が蒸発、

分解したガスの透散跡としての微細な細孔を生成せしめた多孔質性酸化チタン粒子の製造方法にある。

尚、水和酸化チタン～有機酸の反応混合物の析出粒子の懸濁液は、戸過、水洗されるが、この場合有機酸の対四塩化チタン使用モル比が小さいと、又加水分解温度、時間が小さいと、又、四塩化チタンの単位溶液(2)当りの溶解モルが小さいと、又、四塩化チタン溶液注加速度が早いと、又有機酸の種類が異なると析出する粒子の大きさが大きく変化して、戸過、水洗の作業性が大きく変化する因ともなる。これが又、後工程の乾燥及び200～400℃の仮焼工程において、粒子の乾結塊、焼結塊を造る因ともなつて、最終的期待の多孔質性粒子の比表面積の大小を左右することになる。

以下に実施例により本発明を具体的説明するが、本発明はこれ等によつて限定されるものではない。
実施例1

シウ酸2.0モルを純水で溶解して9.0ℓとし、攪拌しつつ95℃に昇温する。これとは別に四塩

ス社製、型式2200-01)による実測値では $120\text{ m}^2/\text{g}$ の非常に大きな数値であつた。これは $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ のほぼ球状のイガクリ状粒子が、多孔質的細孔を有することによる。

比較例1

シウ酸を使用しない他は、実施例1と全く同一条件及び要領にて四塩化チタン溶液を添加して、この四塩化チタンを加水分解せしめて水和酸化チタンよりなる白色状の懸濁液を得たが、この懸濁液の減圧戸過時間は10分台と云う長時間を要した。又、この戸過水湿ケーキを同一温度の80℃で乾燥したところ、乾燥が進むにつれてこの水湿ケーキが漸時クラックが生じ、遂には数回前後の非常に固いガラス状破片の如き乾燥粒となつたので、これをコーヒー型ミルにて粉碎したが $0.5\sim$ 数拾 μm 径の不定形粒状物となり、とても粉末とは云えないものであつた。更にこれを300℃×1hrs. 仮焼した比表面積はわずかに $0.7\text{ m}^2/\text{g}$ で、電子顕微鏡ではイガクリ状とは全く異なるものであつた。

化チタン1.0モルを純水に溶解して1.0ℓとし、これを8cc/分の速度にて攪拌下の上記シウ酸溶液に添加すると、四塩化チタンは直ちに加水分解して、乳白色から白色状の懸濁液となつて水和酸化チタン～シウ酸の反応混合物の微粒子が析出する。添加終了後更に1.0時間、同温度の95℃に維持する。これを50℃以下に冷却した後水流ポンプの減圧下で、定性戸紙を使用したマッチェ戸斗に注加戸過する。尚この戸過に要した時間は、約1分と40秒前後であつた。これを更に純水にてpH 5.0になるまで水洗戸過して水湿ケーキとして取出し、これを80℃にて乾燥すると粉碎を必要としない良好な粉末となる。

これをマッフル式電気炉内の300℃×1hrs. 条件で仮焼して得られる粉末粒子を、電子顕微鏡の60000倍率にて確認したところ、大きさは $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ 、形状はほぼ球状のイガクリ状粒子で、この大きさ $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ を球状として計算される比表面積が $14\sim 7\text{ m}^2/\text{g}$ となるのに反し、BET法(比表面積自動測定装置、マイクロメリテック

実施例2

酒石酸2.0モルを純水にて溶解し8.0ℓとし、攪拌しつつ100℃に昇温する。これとは別に四塩化チタン1.0モルを純水にて溶解して2.0ℓとし、これを16cc/分の速度にて、攪拌下の上記酒石酸溶液に添加すると四塩化チタンが直ちに加水分解して乳白色から白色状の懸濁液となつて、水和酸化チタン～酒石酸の反応混合物の微粒子が析出する。更に1時間100℃にて維持して後、冷却して50℃以下にしこれを水流ポンプの減圧下にある定性戸紙を使用したマッチェ戸斗に注加戸過する。尚戸過に要した時間は1分と30秒前後であつた。これを更に純水にてpH 5.0になるまで水洗戸過して水湿ケーキとして取出し、100℃にて乾燥すると粉碎を必要としない良好な粉末となる。

これをマッフル電気炉の200℃×2hrs. 条件で仮焼して得られる粉末を、電子顕微鏡60000倍率にて確認したところ大きさは $0.2\sim 0.4\mu\text{m}$ のほぼ球状のイガクリ状粒子で、この $0.2\sim 0.4\mu\text{m}$

の球状として計算される比表面積が3.5~7.0 m^2/g のに反し、BET法による実測値では170 m^2/g の非常に大きな数値であつた。これはほぼ球状のイガクリ状粒子が多孔質的細孔を有することによる。

実施例3

コハク酸1.0モルとクエン酸1.0モルを純水にて溶解し7.0ℓとし、攪拌しつつ100℃に昇温する。これとは別に四塩化チタン1.0モルを純水にて溶解して3.0ℓとし、これを24cc/分の速度にて、攪拌下の上記コハク酸、クエン酸の混合溶液に添加すると、乳白色から白色状の懸濁液となつて水和酸化チタン~コハク酸~クエン酸の反応混合物の微粒子が析出する。更にこれを1時間同一温度の100℃に維持して後、冷却して50℃以下にし、水流ポンプの減圧下にある定性ろ紙を使用したスッチェ漏斗に注加ろ過する。尚ろ過に要した時間は1.0分と10秒前後であつた。これを更に純水にてpH5.0になるまで水洗ろ過して、水湿ケーキとして取出し70℃にて乾燥する

と、粉碎を必要としない良好な粉末となる。

これをマッフル電気炉の400℃×1hrs.条件で仮焼して得られる粉末を、電子顕微鏡60000倍率にて確認したところ大きさ0.3~0.5 μm のほぼ球状のイガクリ状粒子で、比表面積はこの大きさを計算される値が4.7~2.7 m^2/g であるのに反し、BET法での実測値では100 m^2/g の非常に大きな値であつた。これはほぼ球状のイガクリ状粒子が多孔質的細孔を有することによる。

実施例4~9

有機酸の種類及び量、四塩化チタン溶液の濃度及び加水分解温度等の差によつて生成した水和酸化チタン~有機酸の反応混合物のろ過時間、又乾燥温度及び仮焼温度差による多孔質性酸化チタン微粒子の粒子径、及び比表面積は次表の通りであつた。

以下余白

実施例	4	5	6	7	8	9
有機酸溶液						
シユウ酸(モル)	2.0	—	—	—	—	5.0
マロン酸(モル)	—	0.5	—	—	1.0	—
リンゴ酸(モル)	—	—	1.0	—	—	0.4
グリコン酸(モル)	—	—	—	2.5	0.2	—
純水(ℓ)	8.0	9.0	9.0	5.0	9.0	5.0
加水分解温度(℃)	60	90	100	100	100	80
四塩化チタン溶液						
四塩化チタン(モル)	2.0	0.25	0.5	2.5	1.0	2.0
純水(ℓ)	2.0	1.0	1.0	5.0	1.0	5.0
ろ過時間(分:秒)	1:40	2:50	2:10	1:30	2:10	2:00
乾燥温度(℃)	90	65	80	90	100	100
仮焼結果						
仮焼温度(℃)	250	200	250	400	300	350
粒子径(μm)	0.4~0.5	0.1~0.2	0.2~0.3	0.3~0.5	0.1~0.2	0.1~0.2
比表面積(m^2/g)	140	245	190	105	250	200

「発明の効果」

本発明の多孔質性酸化チタン微粒子は多孔性セ

オライト微粒子と同程度の比表面積を有し、且つ酸性域で安定である。従つて酸性域において構造的に不安定な多孔質性ゼオライトに代るものであり、多くの用途が期待されるものである。

出願人 山陽色業株式会社

代理人 堀川 敏 雄